Ueber

Isomerien bei Kobalttetramminen

nebst einem Anhang:

Versuche zur Darstellung von Metallammoniak-verbindungen der sulfarsenigen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alexander Jenny.

München 1902.

Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Ueber

Isomerien bei Kobalttetramminen

nebst einem Anhang:

Versuche zur Darstellung von Metallammoniak-verbindungen der sulfarsenigen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alexander Jenny.

CAD.
BAT.
BL.

München 1902.

Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0123

Inhalts-Uebersicht.

I. Einleitung:

	Seite
Isomerie bei Kobalttetramminen	7—10

II. Experimenteller Teil:

		Seite
Die isomeren Ammonsalze		11—16
$Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 3\,H_2O = 1.2 -$	Disulfitotetramminkobaltsaures Ammon	11—14
$Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 4\,H_2O = 1.6 -$		14—16
Die isomeren Natriumsalze		16—21
$Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 2\,H_2O = 1.2 -$	Disulfitotetramminkobaltsaures Natron	16—19
$Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 3\,H_2O = 1.2 -$		19—20
$Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 4\,H_2O = 1.6 -$		20—21
Die isomeren Verbindungen: $Co_2\,Am_8\,(SO_3)_3 + 6\,H_2O$		24—27
$Co_3\,Am_8\,(SO_3)_6\,Na_3 + 6\,H_2O$		27—28
$Co_3\,Am_6\,(SO_3)_6\,Na_2 + 6\,H_2O$		28—29
$Co\,(SO_3)_2\,(NH_4)_2 + 1\,H_2O$ = Kobaltoschwefligsaures Ammon . .		28
$Co\,Am_4\,CO_3\,SO_3H$ = saures Karbonatotetramminkobaltisulfit . .		30—31
$Co_2\,Am_6\,(SO_3)_3 + 3\,H_2O$	Triammine (Seite 31—35) . .	31—32
$Co\,Am_3\,(SO_3)_2\,H + 2\,H_2O$		33
$Co\,Am_3\,H_2O\,(SO_3)_2\,Na + 2\,H_2O$		33—35
Das Pentammin $(Co\,Am_5\,H_2O)_2\,(SO_3)_3 + 1\,H_2O$		35—36
$Co_2\,Am_9\,H_2O\,(SO_3)_3 + 2\,H_2O$		36
Tabellarische Uebersicht der Verbindungen		36—37

III. Anhang: 37

$As_2\,S_4\,Ni\,Am_6 + 1\,H_2O$	38—40
$Co\,Am_6\,As\,O_4 + 4\,H_2O$ = Hexamminkobaltiarseniat	41—43

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Ich erfreute mich hierbei der anregenden und liebenswürdigen Leitung des Herrn Professors Dr. K. A. Hofmann.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, ihm sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer für das mir bewiesene freundliche Interesse meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Isomerie bei Kobalttetramminen.

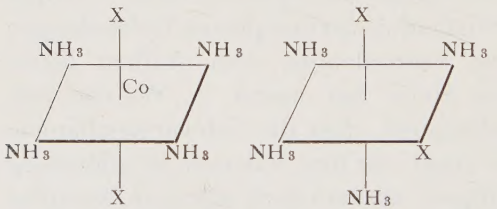
Unsere Kenntnisse der komplexen unorganischen Verbindungen sind in den neuesten Zeiten durch zahlreiche Arbeiten verschiedener Autoren in so überraschend hohem Masse gefördert worden, dass auch für die diesem Gebiete fernerstehenden Chemiker die Hauptergebnisse gesteigertes Interesse bieten.

Die wichtigste Frage, deren Beantwortung die meisten hieher gehörigen Untersuchungen bezweckten, lautet: Genügt die Valenztheorie zum Verständnis der komplexen Verbindungen oder brauchen wir neue Vorstellungen vom Aufbau dieser Moleküle? In letzterem Sinne hat zuerst A. Werner entschieden,[1]) indem er behauptete, dass die Schwermetallatome der komplexen Moleküle nicht nur ihre Valenzen in zahlmässig bestimmter Weise absättigen, sondern auch alle zum Komplex gehörigen Atome oder Gruppen nach Zahl und Anordnung gesetzmässig in dem sie umgebenden Raume fixieren. Die Berechtigung dieser Vorstellung hat Werner nicht nur an dem von anderen Forschern früher gesammelten Thatsachenmaterial erwiesen, sondern er hat auch durch eine grosse Reihe glänzender Experimentaluntersuchungen die Folgerungen seiner Theorie bestätigt, so dass es fast überflüssig erscheint, meine Resultate zu erwähnen, zumal auch K. A. Hofmann

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 267—330, speziell pg, 298.

schon wiederholt aus seinen Arbeiten den Schluss gezogen hat, dass im Sinne Werners nur eine bestimmte Anzahl von Atomen oder Gruppen sich mit einem gegebenen Schwermetallatom zum Komplex vereinigen kann.

Diese Koordinationszahl[1]) war bei mannigfaltigen Kobaltammoniakverbindungen und auch bei den Pentacyan-, sowie den Hexacyaneisensäuren[2]) konstant gleich sechs. Darin liegt eine wesentliche Bestätigung der neuen Theorie. Aber Werner ging viel weiter, als er der Koordinationszahl eine bestimmte räumliche Deutung[3]) gab, indem er sagte, dass in den Komplexen, die mit dem Schwermetallatom vereinigten Atome oder Gruppen in den sechs Ecken eines Octaëders fixiert sind, wenn die Koordinationszahl sechs beträgt. Diese Vorstellung führt zu der Folgerung, dass von den Tetramminen der allgemeinen Formel $[Co\ Am_4 X_2]X$ zwei Isomere existieren müssen. Denn bei octaëdrischer Anordnung können die beiden zum Komplex gehörigen mit X bezeichneten Säurereste oder Halogenatome in zweierlei Weise gestellt sein, nämlich diagonal (1—6 Stellung) oder vicinal (1—2 Stellung) entsprechend den Bildern:



Das dritte Acid X steht in beiden Fällen ausserhalb des Komplexes.

Nun bestehen zwei isomere Salzreihen der Formel $[Co\ Am_4 (NO_2)_2]X$, nämlich die Flavo- und die Croceosalze, und wenn man nicht annehmen will, die beiden Nitritgruppen seien verschieden konstruiert[4]) oder die Valenzen des Kobaltiatoms verschiedenartig, so bleibt nur die vorerwähnte stereo-

[1]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem **9**, 390 (1895).
[2]) K. A. Hofmann, Ann. d. Chem. **312**, 1—33 (1900).
[3]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 267—330, speziell S. 298.
[4]) Jörgensen, Zeitschr. anorg. Chem. **19**, 149 (1899).

chemische Deutung dieser Itomerie über. Werner selbst hat[1]) in mehreren Arbeiten über die Flavo- und die Croceosalze, über die Praseo- und Violeosalze und besonders über die Dichloro- und Dinitritodiaethylendiamminkobaltsalze $[Co(C_2H_8N_2)_2Cl_2]X$ und $[Co(C_2H_8N_2)_2(NO_2)_2]X$ gezeigt, dass diese Isomerien räumlich im Sinne der Octaëderformel aufzufassen sind.

Ich habe die früher von K. A. Hofmann und S. Reinsch[2]) begonnene Untersuchung über Sulfitokobaltammine fortgesetzt und dabei auch die erwähnte Frage berücksichtigt.

Als wesentlichstes Resultat hat sich ergeben, dass zwei isomere Tetrammine von der Formel[3]) $CoAm_4(SO_3)_2NH_4$ und ebenso zwei isomere analoge Natriumsalze $CoAm_4(SO_3)_2Na$ existieren. Die Unterschiede in Krystallform und Löslichkeit, sowie im Verhalten gegen Salzsäure und Schwefelsäure sind so bedeutend, und die Stabilität der Isomeren bei gegenseitiger Berührung unter einer an beiden gesättigten Lösung so unbegrenzt, dass von Dimorphie nicht die Rede sein kann und dass auch Schwefligsäureisomerie nicht anzunehmen ist. Diese letztere sollte man übrigens nachweisen können durch Reagentien, die spezifisch auf schweflige Säure einwirken, wie ammoniakalische Nitroprussidnatriumlösung, Thallonitrat oder Merkuronitrat. Da mit diesen kein charakteristischer Unterschied nachgewiesen werden konnte, so bleibt nur übrig, die Ursache der Isomerie nicht innerhalb der Sulfitgruppen zu suchen, sondern in einer räumlich verschiedenen Anordnung der Bestandteile des Komplexes. Die beiden Schwefligsäurereste können bei octaëdrischer Anordnung des Tetramminmoleküls in 1—2 und in 1—6 Stellung sich befinden, und dadurch kommen zwei Isomere zu stande.

---

[1]) Siehe namentlich Berichte der deutsch. chem. Ges. **34**, 1705 (1900).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 377—397 (1898).

[3]) Für die durch Trocknen über Schwefelsäure vom Krystallwasser befreiten Salze giltig.

Da neben den Sulfitotetramminsalzen unter wenig veränderten Bedingungen auch Triammine erhalten wurden, so sollen dieselben im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben werden. Sie gewinnen ein besonderes Interesse dadurch, dass von ihnen, zumal von dem hieher gehörigen Natriumsalz $Co\,Am_3\,H_2O\,(SO_3)_2\,Na$, ein bequemer Weg zu dem sonst schwer zu erhaltenden Dichrochlorid (Chloroaquotriammin-kobaltichlorid) $Co\,Am_3H_2O\,Cl_3$ führt.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial der zunächst zu beschreibenden Sulfitokobaltammine wurde wie früher von K. A. Hofmann und S. Reinsch entweder das schön krystallisierte Karbonatotetramminchlorid oder eine durch 48stündiges Verweilen an der Luft oxydierte ammoniakalische Kobaltacetatlösung benützt.[1])

Leitet man in diese unter Wasserkühlung schweflige Säure ein, so entsteht ein braungelber Niederschlag und darüber eine rotbraune Lösung. Diese beiden Materialien werden im Folgenden kurz als Sulfitniederschlag und als Sulfitfiltrat bezeichnet.

Von den beiden Disulfitotetramminkobaltsauren Ammonsalzen $[Co\,Am_4\,(SO_3)_2]\,NH_4 + 3\,H_2O$ und $[Co\,Am_4\,(SO_3)_2]\,NH_4 + 4\,H_2O$ wurde die erstere schon früher von K. A. Hofmann[2]) dargestellt, aber als Sulfitoaquotetrammin angesehen, d. h. ein Molekül Wasser wurde zum Komplex gerechnet entsprechend der Formel $[Co\,Am_4\,H_2O\,(SO_3)_2]\,NH_4 + 2\,H_2O$. Die neuesten Versuche ergaben, dass alles Wasser entfernt werden kann, ohne dass Zersetzung eintritt, und deshalb muss jetzt die Verbindung als Tetrammin $[Co\,Am_4\,(SO_3)_2]\,NH_4 + 3\,aq$ aufgefasst werden, wie dies Werner[3]) schon früher gethan hat.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16.** 381 (1898).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16.** 394 (1898), auch Pg. 398.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Ghem. **16.** 412 (1898).

Zur Darstellung kann man das Sulfitfiltrat (Bezeichnung siehe oben[1]) mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzen und die nach 24 Stunden ausgeschiedenen dunkelbraunen Prismen absaugen. Das Filtrat hievon liefert bei längerem Stehen zwar noch mehr von diesen Krystallen, aber daneben auch in allmählich steigender Menge schöner, ötlich gelbe Prismen von der Formel $[Co\,Am_4(SO_3)_2]\,NH_4 + 4$ aqua. Auch beim Digerieren von Karbonatotetramminchlorid mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammonsulfit entstehen häufig beide Verbindungen gleichzeitig, doch konnten bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse die braunen Prismen ganz rein erhalten werden: 5 gr Karbonatotetramminchlorid, 5 gr neutrales Ammonsulfit werden in 10 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Die braunen Prismen lassen sich durch Lösen in Wasser und Fällen mit Sprit leicht umkristallisieren. Die Farbe wechselt je nach Grösse der Individuen von schwarzbraun bis gelbbraun. Die Prismen sind doppelbrechend mit gerader Auslöschung. Wasser löst mässig leicht mit gelbbrauner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure wird blaustichig rot, rauchende Salzsäure gelb gefärbt.

Nitroprussidnatrium gibt auch auf Zusatz von Ammoniak keine Färbung. Thallonitrat erzeugt nach einigen Minuten einen flockigen Niederschlag. Durch Mercuronitrat entsteht keine Fällung. Die auf Thon getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse:

0.1974 gr Sbst.: 36.6 ccm N (20°, 721 mm) — 0.2184 gr Sbst.: 0.2872 gr. $BaSO_4$ — 0.2318 gr Sbst.: 0.0520 gr Co_3O_4 — 0.3446 gr Sbst.: 0.0528 gr H_2O (im Vakuum).

$CoAm_4(SO_3)_2NH_4 + 3H_2O$ Ber. N 19.52 S 17.83 Co 16.41 H_2O 15.03
Mol. Gw. 359.54 Gef. „ 20.09 „ 18.04 „ 16.43 „ 15.32

Die Krystallmessung ergab, dass die Prismen dem monoklinen System angehören:

$$a : b : c = 0.859 : 1 : 0.534. \quad \beta = 111°23'.$$

[1]) Ste. 11.

mit den Formen [110], [120], am oberen Ende [001] und [$\bar{1}$22], am unteren ein steileres wegen Streifung nicht messbares Doma. Zwillinge nach [100] und [110].

$$(110) : (1\bar{1}0) = 77^0\ 17'$$
$$(110) : (001) = 73^0\ 27'$$
$$(\bar{1}22) : (\bar{1}20) = 62^0\ 58'$$

Spaltbarkeit nach (110). Optische Axenebene senkrecht (010) und nahe senkrecht Axe c.

Das Wasser spielt hier nur die Rolle von Krystallwasser, denn es entweicht schon im Vakuum vollständig und die zurückbleibende Substanz gibt mit Salzsäure und Schwefelsäure noch dieselben Reaktionen wie die ursprünglichen wasserhaltigen Prismen; auch erhält man diese vollständig wieder, wenn man den Trockenrückstand in Wasser löst und mit Sprit fällt. Die braunen Prismen sind also auch wasserfrei existenzfähig.

Dass ein Tetramminkomplex vorliegt, geht schon aus der Darstellung (Karbonatotetramminchlorid) hervor, wird aber bewiesen durch die Ueberführung in das Tetramminchlorid: Praseochlorid. Hiezu wurde die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung dann unter Kühlung rauchende Salzsäure gefügt. Das allmählich ausfallende grüne Krystallpulver wurde mit Eiswasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und analysiert:

0.1916 gr Sbst.: 38.9 ccm N (17°; 717.7 mm) — 0.2486 gr Sbst.: 0.4220 gr Ag Cl. — 0.1758 gr Sbst.: 0.0552 gr $Co_3 O_4$.

$Co\ Am_4\ Cl_2\ Cl + 1\ H_2O$ Ber. N 22.31 Cl 42.25 Co 23.44
Praseochlorid Gef. „ 22.22 „ 41.95 „ 23.03.

Die kryoskopische Untersuchung ergab, dass das Tetramminsalz $[Co\ Am_4\ (SO_3)_2]\ NH_4 + 3$ aq in wässeriger Lösung in zwei Teile gespalten wird. Die Gefrierpunktserniedrigung (d) lieferte die Werte 173 und 174 statt der berechneten Molekulargrösse 359,54.

0.2844 gr Sbst.: und 32.0 gr Wasser: d = 0.095.
— 0.3430 gr Sbst.: und 33.42 gr Wasser: d = 0.109.

Nach obiger Formulierung gehören zum Komplex: das Kobaltatom, 4 Ammoniakmoleküle und die beiden Sulfitgruppen, während das salzartig gebundene Ammonium ausserhalb des Komplexes steht und desshalb in wässeriger Lösung abdissociieren muss. Dadurch zerfällt das Molekül in zwei Teile, und das scheinbare Molekulargewicht ist dann halb so gross, als wenn das Ammonium mit zum Komplex gehörte. Die Gefrierpunktserniedrigung bestätigt also die Annahme von der Konstitution dieses Tetramins, das nach der Wernerschen Nomenclatur als disulfitotetramminkobaltsaures Ammonium bezeichnet werden kann.

Der Vergleich mit dem folgenden Salz und mit dem von Werner untersuchten Tetramminen macht die 1—2-Stellung der Sulfitgruppe im Octaëdergebilde wahrscheinlich.

Die im trockenen Zustande isomere Verbindung krystallisiert in rötlichgelben Prismen von der Formel $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 4\,H_2O$ und entsteht meistens neben den vorhin beschriebenen dunkelbraunen Krystallen, wie das auch bei deren Darstellung oben schon angegeben wurde. Da aber die rötlichgelben Prismen erst später sich ausscheiden und auch erheblich leichter in Wasser löslich sind, so bietet die Trennung keine besonderen Schwierigkeiten.

Die rötlichgelben Prismen haben eine Auslöschungsschiefe von 40°. An der Luft sind sie ziemlich beständig; im Vakuum über Schwefelsäure verwittern sie äusserst schnell. Konzentrierte Schwefelsäure löst anfangs gelbrot, nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit blaustichig rot. Auch rauchende Salzsäure liefert anfangs eine gelbrote Lösung, die bald bräunlich ist und nach einigen Stunden grüne Krystalle abscheidet. Diese bestehen aus rechteckigen Tafeln mit deutlichem Pleochroïsmus von gelbgrün nach reingrün und von gerader Auslöschung; Wasser löst die grünen Krystalle ziemlich schwer mit grüner Farbe, die beim Stehen, schneller beim Erwärmen in violett umschlägt. Danach liegt Praseochlorid vor $Co\,Am_4\,Cl_3 + 1$ aqua, und die rötlichgelben Prismen enthalten auch den Tetramminkomplex, wie die vorher beschriebenen dunkelbraunen Krystalle.

Im Verhalten gegen Merkuronitrat, Thalliumnitrat und ammoniakalisches Nitroprussidnatrium liess sich kein beachtenswerter Unterschied konstatieren.

0.1726 gr Sbst.: 0.0374 gr Co_3O_4 — 0.2068 gr Sbst.: 0.0446 gr Co_3O_4 — 0.1344 gr Sbst.: 0.1682 gr $BaSO_4$. — 0.2878 gr Sbst.: 48.8 ccm N (18°, 722 mm) — 0.1980 gr Sbst.: 33.8 ccm N (16°, 715.3 mm) — 1.0788 gr. Sbst.: 0.1792 gr H_2O im Vakuum und 0.2192 gr H_2O bei 80°.

$CoAm_4(SO_3)_2NH_4 + 4H_2O$	Ber. Co 15.62;	S 16.98 N 18.59
Mol. Gew. 377.56	Gef. „ 15.87; 15.81	„ 17.18 „ 18.58; 18.71
	Ber. 3 H_2O 14.31	4 H_2O 19.09
	Gef. „ 16.37	„ 20.31.

D. h. 16.37% Wasser entweichen schon im Vakuum und 20.31% Wasser bei 80°, ohne dass Zersetzung oder eine Veränderung der Eigenschaften zu beobachten war. Daher kann alles Wasser als Krystallwasser angesehen und die aus den rotgelben Prismen erhaltene wasserfreie Substanz für isomer erklärt werden mit dem Trockenrückstand der dunkelbraunen Krystalle. Durch Lösen in Wasser und Fällen mit Sprit erhält man jede der beiden Verbindungen wieder zurück, ohne dass ein Uebergang der einen in die andere nachgewiesen wurde.

Es gibt also zwei Tetrammine von der Formel $CoAm_4(SO_3)_2NH_4$, die sich sehr charakteristisch verschieden verhalten gegen Salzsäure und Schwefelsäure, soferne man die anfänglich dabei auftretenden Färbungen berücksichtigt. Auch nach Farbe, Krystallform und Löslichkeit unterscheiden sich die beiden so wesentlich, dass man annehmen muss, in dem Komplex $CoAm_4(SO_3)_2$ können die Gruppen in zweierlei verschiedener Weise gelagert sein. Eine Schwefligsäureisomerie ist wegen des ähnlichen Verhaltens beider Substanzen gegen die Schwefligsäurereagentien zum mindesten sehr unwahrscheinlich, und somit bliebe nur die Wahl anzunehmen, die 3 Valenzen des Kobaltiatoms seien verschieden oder die räum-

liche Lagerung der Ammoniakmoleküle und der Schwefligsäurereste bedinge die Isomerie. Letzterer Ansicht ist meines Erachtens der Vorzug zu geben, da sonst bei den Kobaltamminen überhaupt viel mehr Isomerien zu erwarten wären, als trotz eifrigen Suchens aufgefunden werden konnten.

Der Vergleich mit den von Werner[1]) untersuchten Tetramminsalzen ergibt dann für die rotgelben Prismen die 1—6 Stellung der Säuregruppen im Octaïdergebilde, für die braunen Krystalle aber die 1—2 Stellung.

Die zu den beiden Ammonsalzen $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 3\,H_2O$ und $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 4\,H_2O$ analogen Natriumsalze $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 2\,H_2O$ und $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 4\,H_2O$

entstehen neben einander bei folgendem Verfahren:

100 gr Kobaltsulfat wurden gelöst, durch Natronlauge Kobalthydroxydul gefällt, und dieses nach dem Auswaschen mit Wasser in der eben nötigen Menge 30 %iger Essigsäure gelöst. Mit 500 ccm konzentriertem Ammoniakwasser versetzt, verblieb die Lösung zur Oxydation 48 Stunden lang unter öfterem Umrühren in offener Schale. Beim Einleiten von schwefliger Säure bis zur schwachsauren Reaktion fiel ein bräunlich gelber Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren mit einem Gemenge von 200 ccm konzentriertem Ammoniakwasser und 200 ccm käuflicher ca. 40%iger Natriumbisulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur vermischt wurde.

Noch bevor alles in Lösung gegangen war, begann bereits die Abscheidung eines gelben Krystallpulvers,[2]) das nach einer Stunde abgesaugt wurde. Das Filtrat lieferte allmählich braune Krystalle, die sich als ein Disulfitotetramminkobaltsaures Natron von der Formel $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 2$ aqua erwiesen. Aus dem Filtrate schieden sich nach weiteren 12 Stunden auch goldgelbe, glänzende Nadeln in grosser Menge ab; diese

---

[1]) Ber. deutsch-chem. Ges. **34.** pg. 1708. (1901.)

[2]) siehe pag. 28 dieser Arbeit.

stellen das isomere Tetrammin $Co\,Am_4(SO_3)_2\,Na + 4$ aqua dar. Wenn die beiden Salze gemengt auftreten, so kann man durch Schlämmen mit Sprit die spezifisch leichteren goldgelben Nadeln von den schwereren braunen Krystallen trennen. Auch lösen sich die goldgelben Nadeln viel leichter in Wasser, so dass die beiden Verbindungen ohne grosse Mühe rein zu erhalten sind.

Die braunen Krystalle wurden übrigens schon früher von Hofmann[1]) und Reinsch aus Karbonatotetramminchlorid mit ammoniakalischer Natriumbisulfitlösung erhalten. Hiebei erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse als geeignet: 5 gr Karbonatotetramminchlorid, 50 gr käufliche Natriumbisulfitlösung und 50 gr 7 %iges Ammoniakwasser. Auch Werner und Grüger[2]) erhielten das braune Salz $Co\,Am_4(SO_3)_2\,Na + 2$ aqua und zwar, was besonders wichtig ist, durch Einwirkung von Natronlauge auf das früher beschriebene braune Ammonsalz $Co\,Am_4(SO_3)_2\,NH_4 + 3$ aqua, wodurch bewiesen ist, dass beide derselben Säure angehören.

Das braune Natriumsalz besteht aus doppelbrechenden rechteckigen Platten, die je nach der Grösse der Individuen gelbbraun bis schwarzbraun gefärbt sind.

Die Krystallmessung ergab Folgendes:

Krystalle, deren Flächen teils so matt, teils so gerundet sind, dass eine genaue Messung nicht möglich ist. Ebenso ergibt die optische Untersuchung keine sicheren Aufschlüsse über die Symmetrie der Krystalle, da dieselben fast undurchsichtig sind. Höchst wahrscheinlich sind sie monoklin, zeigen die Flächen von (100), (001), $(10\bar{1})$ und (010) und sind insgesamt Zwillinge nach (100). Der Winkel β ergibt sich zu etwa 120°. Nach (100) ist eine deutliche Spaltbarkeit vorhanden.

Aus der bräunlich gelben, gesättigten, wässerigen Lösung fällt die Verbindung auf Spritzusatz in denselben Formen

[1]) Zeitschrift anorg. Chem. **16**. 394. (1898.)
[2]) Zeitschrift anorg. Chem. **16**. 415. (1898.)

wieder aus. Ist aber die Lösung sehr verdünnt, so krystallisiert das Salz mit drei Molekülen Wasser aber von demselben chemischen Verhalten aus.

0.1062 gr Sbst.: 16 ccm N (20°, 720 mm) — 0.1912 gr Sbst.: 28.0 ccm N (12°; 716 mm) — 0.1964 gr Sbst.; 14.2 ccm N (12°; 716 mm) — 0.2100 gr Sbst: 31.2 ccm N (11.5°; 711 mm) — 0.1066 gr Sbst.: 0.1442 gr $BaSO_4$ — 0.3374 gr Sbst.: 0.4554 gr $BaSO_4$ — 0.1682 gr Sbst.: 0.0396 gr Co_3O_4 — 0.5262 gr Sbst.: 0.1266 gr Co_3O_4 — 0.3542 gr Sbst.: 0.0864 Na_2SO_4 — 0.5090 gr Sbst.: 0.1110 gr Na_2SO_4 — 0.1364 gr Sbst.: 0.0074 gr H_2O im Vakuum und 0.0120 gr H_2O bei 100° — 0.7186 gr Sbst.: 0.0484 gr H_2O im Vakuum und 0.0638 H_2O bei 100° und 0.0790 gr Gewichtsabnahme bei 115° unter teilweiser Zersetzung.

$CoAm_4(SO_3)_2Na + 2H_2O$ Ber. N 16.40
Mol. Gew. 346.49 Gef. „ 16.35; 16.36; 16.45; 16.47.
S. 18.50.
„ 18.57; 18.94; 18.78; 18.52.

Ber. Co 17.02 Na 6.65 $2H_2O$ 10.40
im Vakuum: 5.40; 6.73.
Gef. „ 17.24; 17.65. „ 7.78; 7.05. bei 100°: 8.79; 8.87.

Das Wasser entweicht zwar verhältnismässig schwierig; da aber erst bei 115° mit einem Verlust von 10.99% die Zersetzung beginnt, so dürfen die bei 100° entweichenden Wassermoleküle, also die zwei in obiger Formel angenommenen, als Krystallwasser aufgefasst werden.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blaustichig roter Farbe. Rauchende Salzsäure liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine bräunlich gelbe Lösung, die allmählich braunrot und schliesslich violett wird. Nach einigen Stunden scheiden sich grüne Krystalle von Praseochlorid und daneben etwas Violeochlorid ab. Da diese beiden zur Tetramminreihe gehören, so ist auch das braune Sulfit als disulfitotetramminkobaltsaures Natron anzusehen und zwar, wie der Vergleich mit dem später zu besprechenden Isomeren und die genetischen Beziehungen zu dem vorher beschriebenen braunen Ammonsalz lehren, als die 1—2 Form des Octaedertypus.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 173.3 statt der berechneten Molekulargrösse 346.49.

0.3010 gr Subst. und 32,80 gr Wasser: $d = 0.098$.

Auch hier findet demnach in wässriger Lösung eine Spaltung in zwei Teile statt, entsprechend der Formulierung $[Co\ Am_4\ (SO_3)_2]\ Na + 2\ H_2O$, wonach die vier Ammoniakmoleküle und die beiden Sulfitgruppen mit dem Kobaltatom zu einem Komplex vereinigt sind, während das Natriumatom salzartig gebunden ist und ausserhalb des Komplexes in der dissociationsfähigen Sphäre sich befindet.

Bis auf das Krystallwasser identisch mit dem braunen Natriumsalz $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 2\ H_2O$ ist die aus verdünnter wässeriger Lösung durch Sprit ausfallende Verbindung $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 3\ H_2O$. Sie erscheint in langgestreckten, rotbraunen, doppelbrechenden Nadeln von gerader Auslöschung.

Dieselben gehören nach den krystallographischen Untersuchungen dem rhombischen System an.

$$a : b = 1 : 0.7058.$$

Alle Krystalle zeigen den übereinstimmenden Habitus: eine Kombination eines Prismas mit dem Winkel von 70° 26′ (110 : 110) mit der Basis.

Nach der Basis ist vollkommene Spaltbarkeit vorhanden.

Schwach dichroïtisch; die Schwingungen parallel a sind hellbraun, parallel b mehr rötlich braun gefärbt.

0.1296 gr Sbst.: 18.4 ccm N (14°; 712 mm) — 0.1186 gr Sbst: 16.2 ccm N (12°; 720 mm) — 0.3016 gr Sbst.: 0.0684 gr Co_3O_4. — 0.3290 gr Sbst.: 0.0684 gr Na_2SO_4 — 0.1706 gr Sbst.: 0.2200 gr $BaSO_4$ — 1.1178 gr Sbst.: 0.0592 gr H_2O im Vakuum und 0.0690 gr H_2O bei 100° und 0.1162 gr H_2O bei 115°, 0.1278 gr H_2O bei 120°.

$Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 3H_2O$; Mol. Gew. 364.51.

Ber. N 15.40 Co 16.18 Na 6.32 S 17.59

Gef. „ 15.63; 15.34 „ 16.64 „ 6.71 „ 17.70.

Für 3 H_2O sind berechnet 14.83%; im Vakuum entweichen 5.29%, also der dritte Teil; bei 115° gehen 10.39%, bei 120° 11.43% weg; erst dann beginnt langsam die Zersetzung.

Zwar entweicht, wie ersichtlich, das dritte Wassermolekül nur schwierig, so dass man versucht sein könnte, dieses zum Komplex zu rechnen, aber der bei 120° erreichte Verlust von 11.43% erfolgt ohne Zersetzung der Substanz und beträgt mehr als $^2/_3$ des Gesamtwassers. Dazu kommt noch, dass das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure übereinstimmt mit dem der wasserärmeren, braunen Krystalle $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 2$ aqua. Man darf daher auch in der wasserreicheren Form alles Wasser als Krystallwasser annehmen und die Verbindung als $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 3\ H_2O$ formulieren.

Es handelt sich hier offenbar nur um verschiedene Hydrate derselben Substanz.

Dagegen unterscheiden sich die bei der Darstellung des braunen Natriumsalzes auftretenden goldgelben Nadeln $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 4\ H_2O$ von diesem ganz wesentlich durch das Verhalten gegen Salz- und Schwefelsäure.

Die goldgelben Nadeln werden rein erhalten durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Sprit. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als langgestreckte, rechteckige, doppelbrechende Platten mit einer Auslöschungsschiefe von 42°.

Die Analogie mit dem früher beschriebenen [1]) Ammonsalz $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ NH_4 + 4\ H_2O$ ist so auffallend, dass man beide als Salze derselben Säure auffassen muss.

Die goldgelben Krystalle des Natriumsalzes verwittern leicht und verlieren im Vakuum alles Wasser. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure anfangs mit gelbroter Farbe, die sehr bald in violettrot umschlägt. Rauchende Salzsäure liefert eine gelbrote Lösung, die nach kurzer Zeit bräunlich gelb, einige Stunden später grün erscheint. Dabei scheiden sich die bekannten grünen Krystalle von Praseochlorid aus,

[1]) vergl. Seite 14 dieser Arbeit.

woraus die Zugehörigkeit zur Tetramminreihe erhellt. Ammoniakalische Nitroprussidsalzlösung gibt keine Farbenreaktion; Thallonitrat ruft eine schwache Färbung hervor; dann fällt allmählich ein gelblicher Niederschlag aus. Quecksilberchlorid färbt die Lösung allmählich bräunlich; nach einiger Zeit entsteht ein fleischfarbener Niederschlag.

0.1634 gr Sbst.: 0.0336 gr Co_3O_4 und 0.2028 gr $BaSO_4$ — 0.2852 gr Sbst.: 0.0584 gr Co_3O_4 — 0.2606 gr. Sbst.: 0.3118 gr $BaSO_4$ — 0.3462 gr Sbst.: 0.0710 gr Na_2SO_4 — 0.4326 gr Sbst.: 0.0864 Na_2SO_4 — 0.1254 gr Sbst.: 16.2 ccm N (9°; 720 mm) — 0.0876 gr Sbst.: 11.3 ccm N (9°; 719 mm) — 1.0504 gr Sbst.: 0.1894 gr H_2O im Vakuum über Phosphorpentoxyd entwichen.

$CoAm_4(SO_3)_2Na + 4H_2O$ Ber. Co 15.42 S 16.75
Mol. Gew. 382.53 Gef. „ 15.02; 15.03; „ 17.01; 16.42
Ber. N 14.68 Na 6.02 H_2O 18.84
Gef. „ 14.71; 14.66 „ 6.64; 6.47 „ 18.03.

Da alles Wasser bereits im Vakuum entweicht, und da die Substanz auch nach dem Verlust des gesamten Wassers mit Salzsäure und Schwefelsäure dieselben Reaktionen gibt wie zuvor, so kann man in dem goldgelben Natriumsalz nur Krystallwasser annehmen und das wasserfreie Molekül $CoAm_4(SO_3)_2Na$ für isomer erklären mit dem Trockenrückstand der braunen Krystalle $CoAm_4(SO_3)_2Na + 2H_2O$ resp. $3H_2O$. Löst man die entwässerten Verbindungen in kaltem Wasser auf, so bleibt die Isomerie bestehen, denn beim Fällen mit Sprit erhält man dieselben Krystalle wieder, wie sie vor dem Wasserverlust waren, ohne dass ein Uebergang der einen Form in die andere beobachtet werden konnte.

Von den im vorigen Teil beschriebenen Natrium- und Ammoniumsalzen der isomeren Disulfitokobalttetrammine gehören nach Farbe und charakteristischen Reaktionen zusammen:

1. **Das Ammonsalz $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 3\,H_2O$,**

braune, doppelbrechende Prismen mit gerader Auslöschung. Das Wasser entweicht im Vakuum vollständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blaustichig roter Farbe. Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz zuerst bräunlich gelb, allmählich violett.

2. **Das Natriumsalz $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 2\,H_2O$,**

gelbbraune bis schwarzbraune, doppelbrechende, rechteckige Platten mit gerader Auslöschung. Im Vakuum entweicht das zweite Wassermolekül langsam, rascher bei 110°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blaustichig roter Farbe. Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz zuerst bräunlich gelb, allmählich braunrot, dann violett.

Das Natriumsalz $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 3\,H_2O$, lang gestreckte, doppelbrechende, rotbraune Nadeln von gerader Auslöschung. Auch hier entweicht das letzte Molekül Wasser nur langsam. Ist in den Reaktionen mit dem vorhergehenden so ähnlich, dass nur ein neues Hydrat, nicht aber ein neuer Komplex anzunehmen ist.

3. **Das Ammonsalz $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 4\,H_2O$,**

rötlich gelbe, doppelbrechende Prismen mit einer Auslöschungsschiefe = 40°; verwittern über Schwefelsäure sehr schnell. Das letzte Wassermolekül entweicht langsam im Vakuum, rasch bei 80°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe, die bald blaustichig rot wird. Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz gelbrot, dann bräunlich.

4. **Das Natriumsalz $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Na + 4$ aqua,**

goldgelbe, langgestreckte, rechteckige Platten, doppelbrechend mit einer Auslöschungsschiefe = 42°. Das Wasser entweicht vollständig schon im Vakuum. Konzentrierte Schwefelsäure

löst mit gelbroter Farbe, die bald violettrot wird. Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz gelbrot, bald bräunlich.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass Salz 1 und 2 einerseits und Salz 3 und 4 andererseits in den wesentlichsten Eigenschaften übereinstimmen, während 1 und 2 sich von 3 und 4 charakteristisch unterscheiden.

Da aus den Krystallen der Verbindungen 1 und 4 das Wasser schon im Vakuum vollständig entweicht und auch 3 und 2 sich ohne Aenderung der Eigenschaften nahezu wasserfrei erhalten lassen, so kann man schliessen, dass zwei isomere Moleküle $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,Me^1$ existieren, die beide durch Salzsäure schliesslich nur in Tetramminchloride übergeführt werden konnten. Diese Isomerie durch Annahme von Polymerie oder Schwefligsäureisomerie erklären zu wollen, erscheint mir unbefriedigend, da die Unterschiede im Verhalten der beiden Körper gegen Salzsäure und Schwefelsäure zu bedeutend sind und da die spezifischen Reagentien auf Schwefligsäure in beiden Fällen übereinstimmend wirken. Wollte man die Isomerie auf eine Verschiedenheit der drei Valenzen des Kobaltatoms zurückführen, so müsste man bei den Kobaltamminen überhaupt weit mehr Isomeriefälle beobachten können, als der Fall ist.

Demnach dürfte die Erklärung, dass die beiden Salzreihen stereoisomer sind, im Sinne der von Werner eingeführten Octaëderformel den Thatsachen am besten entsprechen.

Zwar ist eine strickte Beweisführung für die Notwendigkeit der Stereoisomerie in diesem Falle nicht möglich, doch hat Werner[1]) eine solche geliefert in seinen vorhin mehrfach erwähnten Untersuchungen über Tetrammine mit einfachen, einwertigen Säureresten und Halogenatomen. Er fand unter anderem, dass die Nitrotetrammine $[Co\,Am_4\,(NO_2)_2]\,X$ in zwei Reihen vorkommen, nämlich als dunkelbraune, schwerer lösliche Salze von der 1—2 Stellung der Nitritgruppen im

[1]) Berichte der deutsch.-chem. Ges. **34.** 1705 (1901).

Octaëdergebilde, und als gelbe leichter lösliche Verbindungen von der Tendenz mit Wasser zu krystallisieren, denen er die 1—6 Stellung zuweist.

Dies stimmt mit meinen Resultaten insoferne überein, als die Salze 1 und 2 der obenstehenden Tabelle dunkelbraun und schwer löslich sind, während 3 und 4 gelbe leichter lösliche und wasserreichere Verbindungen darstellen.

Danach kann man die beiden Disulfitotetramminkobaltsalze 1. $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ NH_4 + 3\ H_2O$ und 2. $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 2\ H_2O$ zur 1—2 Diacidotetramminreihe stellen und die beiden anderen Salze 3. $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ NH_4 + 4\ H_2O$ und 4. $Co\ Am_4\ (SO_3)_2\ Na + 4\ H_2O$ zur 1—6 Reihe zählen.

Zwei isomere Salze von der Formel $Co_2\ Am_8\ (SO_3)_3 + 6\ H_2O$.

Nach der Analysenformel gehören scheinbar zu den Tetramminen die zwei Isomeren Salze von der Zusammensetzung $Co_2\ Am_8\ (SO_3)_3 + 6$ aqua.

Das eine Salz (A) entsteht durch Kochen des Sulfitiniederschlags[1]) mit 7%igem Ammoniakwasser. Die braune Lösung lässt nach dem Filtrieren bräunlich-gelbe, kleine Krystalle ausfallen. Diese bestehen aus doppelbrechenden, langgestreckten Platten, mit einer Auslöschungsschiefe von 20°. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde die Substanz analysiert.

0.1252 gr Sbst.: 20.4 ccm N (13° und 719 mm) — 0.1806 gr Sbst.: 39.3 ccm N (15° und 719 mm) — 0.1322 gr Sbst.: 21.9 ccm N (13° und 716 mm) — 0.1668 gr Sbst.: 0.1938 gr $Ba\ SO_4$ — 0.1542 gr Sbst.: 0.1766 gr $Ba\ SO_4$. — 0.1368 gr Sbst.: 0.1582 gr. $Ba\ SO_4$ — 0.2046 gr Sbst.: 0.0583 gr $Co_3\ O_4$. — 0.1994 gr Sbst.: 0.0562 gr $Co_3\ O_4$ — 0.1200 gr Sbst.: 0.0336 gr $Co_3\ O_4$ — 0.2180 gr Sbst.: 0.0272 gr $H_2\ O$-verlust im Vakuum — 0.3704 gr Sbst.: 0.0516 gr $H_2\ O$-Verlust im Vakuum und 0.0648 gr $H_2\ O$-Verlust bei 85°.

[1]) Vgl. Pg. 11 dieser Arbeit.

$Co_2 Am_8 (SO_3)_3 + 6 H_2O$. Mol. Gew. 602.86.

Ber. N 18.46 S. 15.95 Co 19.57

Gef. „ 18.17; 17.98; 1832. „ 15.94; 15.69; 15.86. „ 20.91; 20.66; 20.50.

$4 H_2O$ $6 H_2O$ 17.93

„ 12.38; 13.39. „ 1749.

Das Wasser entweicht also vollständig bei 85°. Hierbei erfolgt noch keine Zersetzung, so dass nur Krystallwasser anzunehmen ist. Konzentrierte Schwefelsäure liefert eine blaustichig rote, rauchende Salzsäure eine grüne Lösung. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, in der Wärme leichter; beim Kochen erfolgt allmählich Zersetzung.

Die zweite Verbindung (B) wurde aus dem sauren Sulfitfiltrat[1]) durch Versetzen mit konzentriertem Ammoniakwasser in geringem Ueberschuss gewonnen. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung eines gelben, fein krystallinischen Niederschlags, der nach dem Absitzen abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat schied sich ein Gemenge von den bekannten braunen Prismen $Co\,Am_4 (SO_3)_2 NH_4 + 3 H_2O$ mit rotbraunen Krystallen ab, daneben in geringer Menge die bronzeglänzenden Blättchen des Pentammins $(Co\,Am_5 H_2O)_2 (SO_3)_3 + 1 H_2O$.[2]) Durch längeres Behandeln mit 7%igem Ammoniak und durch wiederholtes Digerieren mit warmem Wasser, wodurch das Pentammin und die braunen Prismen vollkommen in Lösung gingen, konnten die rotbraunen Krystalle rein erhalten werden. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als doppelbrechende, prismatische Platten, deren spitzer Winkel 55° beträgt; Auslöschungsschiefe = 70°.

0.5004 gr Sbst.: 0.5692 gr $BaSO_4$ - 0.5868 gr Sbst.: 0.6958 gr $BaSO_4$. — 0.1656 gr Sbst.: 26.8 ccm N (13° und 720 mm) — 0,1112 gr Sbst.: 18.0 ccm N (16° und 721 mm) — 0.2302 gr Sbst. 0.0634 gr Co_3O_4. — 0.3032 gr Sbst.: 0.0846 gr Co_3O_4 — 0.4880 gr Sbst.: 0.0766 gr H_2O-Verlust im Vakuum. — 0.5462 gr Sbst.: 0.0860 gr H_2O-Verlust im Vakuum.

[1]) cf. pg. 11.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 388 und 398—423; vergl. auch Pg. 35 dieser Arbeit.

$Co_2\,Am_8(SO_3)_3 + 6\,H_2O$ Ber. S. 15.95 N. 18.46
Mol. Gew. 602.86 Gef. „ 15.60; 16.27. „ 18.10; 17.88
Co 19.57 $6\,H_2O$ 17.93
„ 20.19; 20.48 „ 15.69; 15.74.

Da alles Wasser fast vollständig schon im Vakuum entweicht, ohne Zersetzung hervorzurufen, ist auch hier nur Krystallwasser anzunehmen. Rauchende Salzsäure wird durch die rotbraunen Krystalle grün, konzentrierte Schwefelsäure blaustichig rot gefärbt. In Wasser ist die Substanz auch beim Erwärmen so gut wie unlöslich.

Obwohl beide Verbindungen in ihren Reaktionen gegen Salzsäure und Schwefelsäure übereinstimmen, weisen schon Krystallform und optisches Verhalten, sowie die Verschiedenheit der Löslichkeit in Wasser auf einen Unterschied in der Konstitution hin.

Die Salzsäurederivate, welche man erhält, wenn man die Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure löst und hierauf unter Kühlung rauchende Salzsäure zusetzt, gestatten einen Einblick in diese Verhältnisse. So liefert Substanz A stets nur Chloropentamminkobaltichlorid (früher Purpureochlorid genannt) und eine intensiv blaue Lösung, die auch bei längerem Stehen (24 Stunden) unverändert bleibt und Cobaltosalz enthält. Das Pentammin wurde in Wasser gelöst und mit starker Salzsäure gefällt.

0.1174 gr Sbst.: 30.5 ccm N (21° und 719 mm) — 0.2524 gr Sbst.: 0.0818 gr $Co_3\,O_4$.

$Co\,Am_5\,Cl.\,Cl_2$ Ber. N 28.00 Co 23.53
Mol. Gew. 250.70 Gef. „ 27.90 „ 23.77.

Das hier untersuchte Sulfit A, $Co_2\,Am_8\,(SO_3)_3 + 6$ aqua gehört also nicht zur Tetramminreihe, sondern ist eine Doppelverbindung von Pentamminsulfit mit einem wenig beständigen Triamminsulfit.

Substanz B gibt bei der gleichen Behandlung anfangs zwar auch Purpureochlorid, aber aus der abdekantierten dunkel violett gefärbten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein je nach Grösse der Kryställchen graphitschwarzes bis tiefschwarzes Krystallpulver ab. Dasselbe besteht aus doppelbrechenden, hexagonalen Pyramiden von metallischem Glanz und starkem Pleochroïsmus von rötlichem violett nach grünblau, ist also Dichrochlorid[1]) $Co\,Am_3\,H_2\,O\,Cl_3$. Die überstehende Flüssigkeit ist nach 24 Stunden nur noch schwach violett gefärbt.

In Substanz B ist also ein Pentamminkomplex an einen beständigen Triamminkomplex gebunden, was durch die Schreibweise $Co\,Am_5\,(SO_3)_3\,Co\,Am_3 + 6\,H_2\,O$ zum Ausdruck gebracht werden kann.

Die komplizierte Zusammensetzung dieser Verbindungen hat mich davon abgehalten, ihre Konstitution vollständig aufzuklären.

Es ist überhaupt die Anzahl der Kobaltammoniakschwefligsäureverbindungen so gross und die Darstellung einzelner hängt von so vielen, schwer zu ermittelnden Bedingungen ab, dass ich meine Untersuchungen im wesentlichen auf die einfachen, leicht zugänglichen und gut krystallisierenden Stoffe beschränkte.

$Co_3\,Am_8\,(SO_3)_6\,Na_3 + 6$ aq und $Co_3\,Am_6\,(SO_3)_6\,Na_2 + 6$ aq.

Als weitere Beispiele komplizierterer Zusammensetzung seien hier erwähnt zwei Verbindungen, die unter Umständen (namentlich bei erhöhter Temperatur) bei der Darstellung der einfachen Tetramminsalze nebenher auftreten, nämlich die Natriumsalze:

1. $Co_3\,Am_8\,(SO_3)_6\,Na_3 + 6\,H_2\,O$.
2. $Co_3\,Am_6\,(SO_3)_6\,Na_2 + 6\,H_2\,O$.

[1]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15.** 157; vergl. auch pg. 33 dieser Abhandlung.

1. Kocht man den Sulfitniederschlag[1]) einige Minuten lang mit einer wässerigen ammoniakalischen Lösung von Natriumsulfit, so erhält man im Filtrat kleine, gelbe Kryställchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, mit heissem Wasser aber eine beständige gelbe Lösung geben.

Rauchende Salzsäure nimmt mit grüner Farbe auf. Konzentrierte Schwefelsäure wird anfangs amethyst, dann blaustichig rot gefärbt.

0.1600 gr Sbst.: 17.1 ccm N (21° und 713 mm) — 0.1308 gr Sbst.: 14.0 ccm N (22° und 720 mm) — 0.1244 gr Sbst.: 0.1750 gr $BaSO_4$ — 0.3630 gr Sbst.: 0.0930 gr Co_3O_4 und 0.0904 Na_2SO_4 — 0.3920 gr Sbst.: 0.0374 gr H_2O-Verlust im Vakuum und 0.0456 gr H_2O-Verlust bei 90°.

$Co_3Am_8(SO_3)_6Na_3 + 6H_2O$ Ber. N 11.56 S 19.80
Mol. Gew. 971.19 Gef. „ 11.40; 11.47 „ 19.20
Ber. Co 18.22 Na 7.12 H_2O 11.13
Gef. „ 18.81 „ 8.00 „ 11.63 (bei 90°).

Das unter 2 aufgeführte Natriumsalz entsteht aus der oxydierten ammoniakalischen Kobaltacetatlösung nach dem Sättigen mit überschüssiger schwefliger Säure. Das stark saure Filtrat wird zuerst mit Natriumbisulfit versetzt und erst hierauf mit einem Ammoniaküberschuss. Nach wenigen Augenblicken scheiden sich aus der tief rotbraunen Lösung rosafarbene, feine, doppelbrechende Kryställchen von Kobaltoschwefligsaurem Ammonium $Co(SO_3)_2(NH_4)_2 + 1H_2O$ ab.

Diese sind in Wasser sehr schwer löslich. Konzentrierte Salzsäure liefert eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser sich rosa färbt und auf Zusatz von Natronlauge Kobaltohydroxyd abscheidet.

0.3254 gr Sbst.: 0.5552 $BaSO_4$. — 0.3420 gr Sbst.: 0.1002 Co_3O_4. — 0.1746 gr Sbst.: 17.2 ccm N (12° und 707 mm).

$Co(SO_3)_0(NH_4)_2 + 1H_2O$ Ber. S 23.45 Co 21.58 N 10.27
Mol. Gew. 273.30 Gef. „ 23.41 „ 21.52 „ 9.82.

[1]) Bezeichnung vergl. pg. 11 dieser Arbeit.

Aus dem Filtrat dieses Kobaltosalzes krystallisierten innerhalb 24 Stunden gelbbraune Krystalle. Diese wurden nach dem Absaugen mit wenig Wasser gewaschen und lufttrocken analysiert:

0.1552 gr Sbst.: 13.8 ccm N(20° und 718.6 mm — 0.2122 gr Sbst.: 17.9 ccm N (19° und 717 mm) — 0.3288 gr Sbst.: 0.5286 gr $BaSO_4$ — 0.6002 gr Sbst.: 0.1474 gr Co_3O_4 und 0.0938 gr Na_2SO_4. — 0.3540 gr Sbst.: 0.0890 gr Co_3O_4 — 0.3964 gr Sbst.: 0.0440 gr H_2O = Verlust im Vakuum, 0.0460 gr H_2O = Verlust bei 100° — 0.3006 gr Sbst,: 0.0598 gr Co (electrolyt. Best.)

$Co_3Am_6(SO_3)_6Na_2 + 6H_2O$ Ber. N 9.21 S 21.04 Co 19.36
Mol. Gew. 914.00 Gef. „ 9.60; 9.13 „ 22.04 „ 19.89
Na 5.04 H_2O 11.82
„ 5.06 „ 11.60 (bei 100°).

Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als langgestreckte, doppelbrechende Platten von gelber Farbe und einer Auslöschungsschiefe von 41°. Wasser löst schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht mit gelbbrauner Farbe. Diese Lösung ist auch in der Hitze beständig. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich amethyst. Rauchende Salzsäure löst sofort mit intensiv grüner Farbe, nach wenigen Minuten scheidet sich ein grünes Pulver ab. Dieses war aber zu unbeständig, um näher untersucht werden zu können.

Die drei zuletzt besprochenen Verbindungen zeigen, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit auf oxydierte ammoniakalische Kobaltlösung in der Wärme ammoniakärmere und dabei kompliziertere Stoffe entstehen können und dass selbst eine weitgehende Reduktion bis zu einem reinen Kobaltosalz eintreten kann, während die aus den gleichen Reagentien bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Salze einfachere Kobaltammine enthalten.

Nicht nur die Temperatur, sondern auch die Reaktion der Lösung hat einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zwischen schwefliger Säure und Kobaltamminen.

So erhält man aus dem Karbonatotetramminchlorid $CoAm_4CO_3Cl$ mit ammoniakalischem Ammonsulfit oder Natriumsulfit im wesentlichen Salze von der Formel $Co.Am_4(SO_3)_2NH_4$ resp. Na, wie das früher schon bei der Darstellung der betreffenden Verbindungen erwähnt wurde.

In saurer Lösung aber verläuft die Einwirkung ganz anders. Es entsteht dann ein sehr schön violettrotes saures Sulfit **$CoAm_4CO_3SO_3H$** und weiterhin ein Gemisch ammoniakarmer Kobalto-Kobaltisulfite.

Uebergiesst man festes Karbonatotetramminchlorid $CoAm_4CO_3Cl$ mit wässriger schwefliger Säure, so geht unter lebhafter Gasentwicklung alles in Lösung. Nach wenigen Augenblicken aber beginnt die Abscheidung feiner Kryställchen, denen sich bald ein terracottafarbenes amorphes Pulver beimengt.

Um die Krystallplättchen rein zu erhalten, verwendet man zweckmässig nur so viel Karbonatotetramminchlorid, dass die wässerige schweflige Säure beim Umschütteln in wenigen Sekunden das Salz fast vollständig lösen kann. Dann wird dekantiert, und man saugt die ausfallenden violettroten, glänzenden Krystallplättchen so rasch wie möglich ab und bringt sie auf porösen Thon. Unter dem Mikroskop zeigen die Plättchen rhombischen Umriss. Wasser löst nur schwierig mit violettroter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure wird blaustichig rot gefärbt. Rauchende Salzsäure liefert eine violettrote Lösung, die sich bald trübt und nach einigen Stunden der Hauptsache nach grüne Krystalle abscheidet, denen ein violettrotes Pulver beigemischt ist. Die grünen Krystalle sind doppelbrechende, rechteckige Platten von gerader Auslöschung und deutlichem Dichroïsmus von rein grün nach gelbgrün, bestehen also aus Praseochlorid $CoAm_4Cl_2.Cl + 1H_2O$.

Daraus folgt, dass die violettroten Kryställchen ein wahres Tetrammin vorstellen. Damit stimmt die folgende Analyse überein:

0.1722 gr Sbst.: 0.0526 Co_3O_4 — 0.0660 gr Sbst.: 12.2 ccm N (12.5° und 721 mm) — 0.1834 gr Sbst.: 0.1548 gr $BaSO_4$. — 0.2108 gr Sbst.: 0.0364 gr CO_2 und 0.0894 gr H_2O.

$Co\,Am_4\,CO_3SO_3H$ Ber. Co 21.98 N 20.92 S 11.94
Mol. Gew. 268.35 Ges. „ 22.41 „ 20.84 „ 11.56
Ber. C 4.47 H 4.89
Gef. „ 4.74 „ 4.74

Die von den violettroten Plättchen abfiltrierte Flüssigkeit scheidet nach kurzem Verweilen ein terracottafarbenes Pulver ab, das mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und lufttrocken analysiert wurde. Die erhaltenen Resultate liessen aber nur erkennen, dass Kobalt, Schwefel- und Stickstoff annähernd im Verhältnis 1 : 1 : 1.5 vorhanden waren. Danach hat die Substanz hier kein weiteres Interesse, als dass hervorgeht, wie rasch in saurer Lösung das Karbonatotetramminchlorid durch schweflige Säure in weitgehendem Masse abgebaut wird.

Sulfitokobaltammine mit drei Molekülen Ammoniak.

Von Sulfitokobaltamminen mit drei Molekülen Ammoniak konnten drei verschiedene Verbindungen isoliert werden, nämlich

ein Natriumsalz $Co\,Am_3\,H_2O\,(SO_3)_2\,Na + 2\,H_2O$
und zwei Sulfite $\begin{cases} Co_2\,Am_6\,(SO_3)_3 + 3\,H_2O \\ Co\,Am_3\,(SO_3)_2\,H + 2\,H_2O. \end{cases}$

Zur Darstellung dieser Triammine lässt man eine ammoniakalische Kobaltacetatlösung dreimal 24 Stunden lang in offener Schale an der Luft stehen. Dann wird filtriert und in das klare Filtrat schweflige Säure bis zur stark sauren Reaktion eingeleitet. Die von dem hiebei ausfallenden Nieder-

schlag getrennte Flüssigkeit gibt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak unter spontaner Erwärmung das früher erwähnte Kobaltosalz $Co(SO_3)_2(NH_4)_2 + 1\,H_2O$ und weiterhin die beiden Sulfite:

1. $Co_2\,Am_6(SO_3)_3 + 3\,H_2O$ und 2. $Co\,Am_3(SO_3)_2\,H + 2\,H_2O$.

Substanz 1 krystallisiert in ziemlich grossen anscheinend rhomischen, flachen Prismen von dunkelbrauner Farbe. Da an der Luft etwas Ammoniak entweicht, so wurde 48 Stunden lang in einer Ammoniakathmosphäre getrocknet. Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas musste die in einem Schiffchen abgewogene Portion mit etwas Schwefelsäure angesäuert und dann mit Bleichromat gemengt werden, um einen Ammoniakverlust zu vermeiden.

0.1546 gr Sbst.: 23.8 ccm N (21° und 718 mm) — 0.7034 gr Sbst.: 0.9374 gr Ba SO_4 und 0.2138 $Co_3\,O_4$ — 0.5934 gr Sbst.: erlitten im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0.0674 gr — 0.5036 gr Sbst.: verloren im Vakuum 0.0568 gr.

$Co_2\,Am_6(SO_3)_3 + 3\,H_2O$ Ber. N 16.36 S 18.68 Co 22.92
Mol. Gew. 514.66 Gef. „ 16.53 „ 18.29 „ 22.32.

Der Gewichtsverlust im Vakuum über Schwefelsäure beträgt 11.39% und 11.27%. Die Stickstoffbestimmung in der vakuumkonstanten Substanz ergab 15.36% N. Es ist also im Vakuum Ammoniak entwichen und zwar 1 Molekül Ammoniak neben zwei Molekülen Wasser.

In Wasser ist dieses Sulfit kaum löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine tiefviolette Lösung, aus der sich auf Zusatz von rauchender Salzsäure ein graugrünes Pulver ausscheidet. Dieses löst sich in Wasser mit violetter Farbe und liefert auf Zusatz von Salzsäure die weiter unten analysierten hexagonalen, pleochroïtischen Pyramiden des Dichrochlorids $Co\,Am_3\,H_2O\,Cl_3$.[1]) Danach ist das Sulfit $Co_2\,Am_6(SO_3)_3 + 3$ aqua entweder eine Triammin- oder eine Aquotriamminverbindung.

[1]) Vergl. pag. 33 dieser Arbeit.

Die Verbindung 2 Co Am_3 $(SO_3)_2$ H + 2 aqua krystallisiert in dunkelbraunen, doppelbrechenden sechseckigen Tafeln. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure liefert eine prachtvoll amethystfarbene Lösung. Rauchende Salzsäure wird rein grün gefärbt und scheidet allmählich ein graugrünes Pulver ab. Gibt man zu der konzentrierten schwefelsauren Lösung rauchende Salzsäure, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt, so erhält man bald ein olivfarbenes Pulver. Nach dem Absaugen auf Thon wird es von Wasser mit tiefvioletter Farbe aufgenommen. Aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz einiger Tropfen starker Salzsäure nach kurzem Stehen die hexagonalen graphitschwarzen Pyramiden des Dichrochlorids[1]) oder des damit isomeren grauen Dichloroaquatriamminkobaltichlorids von Werner ab.

0.1546 gr Sbst.: 26 ccm N (13° und 703 ccm)
Co Am_3 H_2O Cl_3 Ber. N 17.95
Mol. Gew. 234.58 Gef. „ 18.36

Das nicht mit Salzsäure versetzte ursprüngliche Sulfit wurde auch analysiert.

0.3068 gr Sbst.: 0.4476 gr Ba SO_4 — 0.3144 gr Sbst.: 0.0848 Co_3O_4 — 0.2466 gr Sbst.: 31.7 ccm N (15° und 713 mm) - - 0.4754 gr Sbst.: 0.0590 gr H_2O -Verlust im Vakuum.

Co Am_3 $(SO_3)_2$ H + 2 H_2O Ber. S 20.86 Co 19.19 N 13.70 2 H_2O 11.72
Mol. Gew. 307.38 Gef. „ 20.01 „ 19.78 „ 14.10 „ 12.41.

Demnach liegt hier ein saures Sulfit eines Kobalttriammins vor.

Die Darstellung des Natriumsalzes Co Am_3 H_2O $(SO_3)_2$ Na + 2 H_2O wird in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die der zuletzt besprochenen beiden Sulfite, nur setzt man zu dem sauren Filtrat der Schwefligsäurefällung statt reinen Ammoniak-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **15.** 157 und ebenda **5.** 187; vergl. auch pg. 27 dieser Arbeit.

wassers eine ammoniakalische Natriumsulfitlösung. Aus der klaren dunkelbraunen Lösung beginnt nach wenigen Stunden die Abscheidung von gut ausgebildeten, dunkelbraunen Krystallen. Diese werden abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie von rhombischem Umriss mit dem stumpfen Winkel = 110°. Die Auslöschungsrichtung geht parallel den Diagonalen. Wasser löst in der Kälte schwer mit hellgelber Farbe, beim Erwärmen leichter mit bräunlichgelber Farbe. Diese Lösung bleibt auch beim Kochen klar, und nach dem Erkalten scheiden sich die rhombischen Tafeln unverändert wieder aus. Starke Salzsäure wird durch diese Substanz prächtig smaragdgrün, dann bläulich gefärbt; allmählich scheiden sich aus der Lösung graugrüne Kryställchen ab. Diese wurden auch aus der Lösung der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure durch starke Salzsäure gefällt und konnten durch Lösen in Wasser (mit blauer Farbe löslich) und Abscheidung auf Zusatz von Salzsäure als graphitschwarze, hexagonale Pyramiden mit starkem Pleochroïsmus von blaugrün nach rötlichviolett erhalten werden. Dadurch ist das Salzsäureprodukt als Dichrochlorid $Co\,Am_3\,H_2O\,Cl_2$ oder dessen Isomeres[1]) und das Ausgangsmaterial als Aquotriammin charakterisiert, was die Analyse bestätigte.

0.3616 gr Sbst.: 39.7 ccm N (16° und 722 mm) — 0.1948 gr Sbst.: 21.2 ccm N (10° und 718 mm) — 0.4330 gr Sbst.: 0.5862 gr $Ba\,SO_4$ — 0.5340 gr Sbst.: 0.1260 gr $Co_3\,O_4$ und 0.0886 gr $Na_2\,SO_4$ — 0.9858 gr Sbst.: 0.0967 gr H_2O (als Gewichtsverlust im Vakuum) und 0.1034 gr H_2O (Verlust bei 90°) — 0.10402 gr Sbst.: 0.1026 gr H_2O im Vakuum und 0.1094 gr H_2O bei 90°.

$Co\,Am_3\,H_2O\,(SO_3)_2\,Na + 2\,H_2O$ Mol. Gew. 347.44.
Ber. N 12.12 S 18.45 Co 16.98 Na 6.63 $2\,H_2O$ 10.66
Gef. „ 12.14; 12.30 „ 18.59 „ 17.32 „ 5.89 „ 10.49; 10.51.

Erhitzt man die Substanz nach Verlust von 10.49% Wasser auf 100°, so beginnt sie sich zu zersetzen. Das dritte Molekül

[1]) Werner, Zeitschr. anorg. Chem. **15**. 157.

Wasser gehört demnach zum Komplex und die Verbindung ist anzusprechen als disulfitoaquotriamminkobaltsaures Natron.

Die drei zuletzt beschriebenen Sulfitokobaltammine bieten insofern Interesse, als man über sie hinweg leicht zum Dichrochlorid gelangt. Auch liefern sie den Beweis, dass namentlich in der Wärme aus oxydierter ammoniakalischer Kobaltlösung durch schweflige Säure nicht Tetrammine oder Pentammine, sondern der Hauptsache nach die ammoniakärmeren Verbindungen mit drei Molekülen Ammoniak entstehen.

Die Existenz eines Pentammins von der Formel $(Co\,Am_5)_2\,(SO_3)_3 + 3\,H_2O$ oder $(Co\,Am_5\,H_2O)_2\,(SO_3)_3 + 1\,H_2O$

wurde bereits früher von K. A. Hofmann und S. Reinsch[1]) nachgewiesen und neuerdings ausführlich bestätigt. Ueber die Bildungsweise dieses Körpers sei hier nur noch hinzugefügt, dass man am einfachsten ausgeht von der schon vielfach erwähnten, an der Luft oxydierten ammoniakalischen Kobaltacetatlösung. In diese leitet man unter Kühlung durch fliessendes Brunnenwasser Schwefeldioxyd bis zur schwach sauren Reaktion und versetzt das Filtrat von dem braunen Niederschlag mit Ammoniakwasser in geringem Ueberschuss. Alsdann scheiden sich zuerst die beiden Tetrammine $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 3\,H_2O$ und $Co\,Am_4\,(SO_3)_2\,NH_4 + 4\,H_2O$ ab, zuletzt eventuell auf Zusatz von Sprit erhält man die bronzeglänzenden Plättchen des Pentammins.

0.3438 gr Sbst.: 0.4162 gr $BaSO_4$ und 0.0930 gr Co_3O_4 — 0.1470 gr Sbst.: 31.2 ccm N (12° und 715 mm).

$(Co\,Am_5H_2O)_2\,(SO_2)_3 + 1\,H_2O$	Ber.	S 16.49	Co 20.24	N 24.08
Mol. Gew. 582.94	Gef.	„ 16.61	„ 19.86	„ 23.68.

Da ich über die Rolle des Wassers in dieser Verbindung noch nicht völlig ins Klare gekommen bin und daher zwischen

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**. 388 (1898).

den beiden Formeln $(Co\,Am_5)_2\,(SO_3)_3 + 3\,H_2O$ oder $(Co\,Am_5\,H_2O)_2\,(SO_3)_3 + 1\,H_2O$ nicht mit Sicherheit entscheiden kann, so genüge hier die Mitteilung, dass ich aus diesem Sulfit durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit starker Salzsäure nur Chloropentamminkobaltichlorid erhalten habe.

0.1418 gr Sbst.: 35 ccm N (13° und 706 mm) — 0.3280 gr Sbst.: 0.1074 Co_3O_4 und 0.5558 gr Ag Cl.

$Co\,Am_5\,Cl\,.\,Cl_2$	Ber. N 28.00	Co 23.53	Cl 42.42
Mol. Gew. 250.70	Gef. „ 27.11	„ 24.02	„ 41.89.

In betreff aller sonstigen Reaktionen sei auf die Abhandlung über Tetramminkobaltisulfite[1]) von K. A. Hofmann und S. Reinsch verwiesen.

Das ebenfalls loc. cit. beschriebene komplizierte Sulfit $Co_2\,Am_9\,H_2O\,(SO_3)_3 + 2\,H_2O$ habe ich nach den dortigen Angaben wieder hergestellt und abermals analysiert.

0.1310 gr Sbst.: 25.8 ccm N (14° und 718 mm) — 0.1316 gr Sbst.: 0.1602 gr $BaSO_4$ - 0.1652 gr Sbst.: 0.0342 gr metall. Co.

$Co_2\,Am_9\,H_2O\,(SO_3)_3 + 2H_2O$	Ber. N 22.33	S 16.99	Co 20.85
Mol. Gew. 565.87	Gef. „ 21.87	„ 16.64	„ 20.70.

Das Resultat stimmt vollkommen mit dem früher erhaltenen überein, so dass hier nichts weiter hinzuzufügen ist.

Die grosse Anzahl der von mir im vorhergehenden Teil beschriebenen Sulfitokobaltammine lässt es als wünschenswert erscheinen, hier am Schlusse noch eine tabellarische Uebersicht dieser Verbindungen folgen zu lassen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**. 388 (1898).

	Formel und Benennung	Beschreibung	
I.	$Co\,Am_4(SO_3)_2NH_4 + 3$ aqua (pg. 11—14) 1—2 Disulfitotetramminkobaltsaures Ammon	dunkelbraune bis gelbbraune Prismen; gerade Auslöschung.	a) Cart… sulfitlös…
II.	$Co\,Am_4(SO_3)_2NH_4 + 4$aqua (pg. 14—16) 1—6 Disulfitotetramminkobaltsaures Ammon	rötlich gelbe Prismen; Auslöschungsschiefe = 40°.	a) C…
III.	$Co\,Am_4(SO_3)_2\,Na + 2$ aqua (pg. 16—19) 1—2 Disulfitotetramminkobaltsaures Natrium	schwarzbraune bis gelbbraune Prismen; gerade Auslöschung.	a) Carbo… sulfit, oc… triumsulf…
IV.	$Co\,Am_4(SO_3)_2\,Na + 3$ aqua (pg. 19—20) 1—2 Disulfitotetramminkobaltsaures Natron	rotbraune Nadeln; gerade Anslöschung.	Verdü…
V.	$Co\,Am_4(SO_3)_2\,Na + 4$ aqua (pg. 20—21) 1—6 Disulfitotetramminkobaltsaures Natrium	goldgelbe Nadeln; Auslöschungsschiefe = 42°.	S…
VI.	$Co_2\,Am_8(SO_3)_3 + 6$ aqua (pg. 24—25)	bräunlich gelbe, kleine Krystalle (langgestreckt. Platten); Auslöschung = 20°.	Koch…
VII.	$Co_2\,Am_5\,Am_3(SO_3)_3 + 6$ aqua (pg. 25—27)	rotbraune, prismatische Krystalle, spitzer Winkel = 55°; Auslöschung = 70°.	Sulfit…
VIII.	$Co_3Am_8(SO_3)_6Na_3 + 6$aqua (pg. 27—28)	kleine, gelbe Kryställchen.	Koche…
IX.	$Co_3\,Am_6(SO_3)_6\,Na_2 + 6$ aqua (pg. 28—29)	gelbbraune Krystalle (langgestreckte, gelbe Platten) Auslöschung = 41°.	Stark …
X.	$Co\,Am_1\,CO_3\,SO_3\,H$ saures- (pg. 30—31) -Kobalticarbonatotetramminsulfit	violettrote, klein. Kryställchen doppelbrechend, rhombischer Umriss.	Carbon…
XI.	$Co_2\,Am_6(SO_3)_3 + 3$ aqua (pg. 31—32)	dunkelbraune Krystalle verlieren an der Luft Ammoniak.	Stark… Am…
XII.	$Co\,Am_3(SO_3)_2\,H + 2$ aqua (pg. 33)	dunkelbraune, sechseckige Tafeln.	
XIII.	$Co\,Am_3\,H_2\,O\,(SO_3)_2\,Na + 2$ aqua Disulfitoaquotriamminkobaltsaures Natron (pg. 33—35)	dunkelbraune Krystalle, rhombischer Umriss; stumpfer Winkel 110°.	S…
XIV.	$(Co\,Am_5\,H_2\,O)_2\,(SO_3)_3 + 1$ aqua (pg. 35—36)	bronzeglänzende Plättchen.	
XV.	$Co_2\,Am_3\,H_2\,O\,(SO_3)_3 + 2$ aqua (pg. 36)	aus feinen, doppelbrechenden Nadeln zusammengesetzte Kügelchen.	Sulfit… ammoni…
XVI.	$Co\,(SO_3)_2\,(NH_4)_2 + 1$ aqua (pg. 28) Cobaltoschwefligsaures Ammon	rosafarbene, feine, doppelbrechende Kryställchen.	Star… (sp…

e Übersicht.

Darstellung	Löslichkeit in H_2O; Farben mit HCl; H_2SO_4	Salzsäure-derivat
ramminchlorid + neutraler Ammon-er: b) Sulfitfiltrat + Ammoniak in eringem Ueberschuss.	in H_2O leicht löslich HCl gelb gefärbt H_2SO_4 blaustichig rot gefärbt	Praseochlorid = $Co\,Am_4\,Cl_2 \cdot Cl$ + 1 aqua
otetramminchlorid + ammoniakal. monsulfit, oder: wie I b.	in H_2O sehr leicht löslich HCl gelbrot H_2SO_4 gelbrot	Praseochlorid
amminchlorid + ammoniak. Natrium-ulfitniederschlag + ammoniakal. Na-ier: c) $Co\,Am_4(SO_3)_2\,NH_4$ + 3 aqua mit Natronlauge.	in H_2O leicht löslich HCl bräunlich gelb H_2SO_4 blaustichig rot	Praseochlorid
ässrige Lösung von $Co\,Am_4(SO_3)_2$ 2 aqua mit Sprit verzetzt.	wie III	Praseochlorid
lerschlag + ammonikalischem Natriumsulfit.	in H_2O sehr leicht löslich HCl gelbrot H_2SO_4 gelbrot	Praseochlorid
Sulfitniederschlags mit 7 %igem Ammoniakwasser.	HCl grün H_2SO_4 blaustichig rot	Purpureochlorid = $Co\,Am_5\,Cl \cdot Cl_2$
-konzentriertem Ammoniakwasser geringem Ueberschuss.	in H_2O fast ganz unlöslich HCl grün H_2SO_4 blaustichig rot	Purpureochlorid u. Dichrochlorid = $Co\,Am_3\,H_2O\,Cl_3$
ulfitniederschlags mit ammoniakal. Natriumsulfit.	in H_2O sehr schwer löslich HCl grün H_2SO_4 amethystfarben	
ulfitfiltrat mit Natriumbisulfit, dann niak im Ueberschuss versetzt spontane Erwärmung).	in H_2O ziemlich leicht löslich HCl intensiv grün H_2SO_4 amethyst	
mminchlorid (fest) mit wässriger SO_2 kurze Zeit behandelt.	in H_2O schwer löslich HCl violettrot H_2SO_4 blaustichig rot	Praseochlorid
s Sulfitfiltrat mit überschüssigem , wobei Erwärmung stattfindet.	in H_2O kaum löslich	Dichrochlorid
wie XI.	in H_2O schwer löslich HCl rein grün H_2SO_4 prachtvoll amethyst	Dichrochlorid
ures Sulfitfiltrat + ammonikal. Natriumsulfit.	in H_2O schwer löslich HCl smaragdgrün H_2SO_4 amethyst.	Dichrochlorid
ulfitfiltrat + Ammoniak.	in H_2O schwer löslich HCl gelb H_2SO_4 rubinrot	Purpureochlorid
chlag (aus 4 Tage lang oxydierter Cobaltacetablösung) mit NH_3 kochen.	in H_2O mässig leicht löslich HCl rotbräunlich H_2SO_4 blaustichig rot	
es Sulfitfiltrat + NH_3-Ueberschuss Erwärmung); vgl. XI und XII.	in H_2O schwer löslich HCl blaue Lösung	

Anhang.

Da der schwefligen Säure nach den neueren Untersuchungen die unsymmetrische Konstitution zugeschrieben wird, entsprechend der Formel $H—SO_3H$, die also ausdrückt, dass ein Wasserstoffatom direkt, ohne Vermittlung von Sauerstoff, am Schwefel gebunden ist, so lag der Gedanke nahe, den Vergleich dieser Säure mit typischen Sulfosäuren wie z. B. sulfarseniger Säure anzustellen und zu ermitteln, ob auch diese befähigt sind, komplexe Metallammoniakverbindungen einzugehen.

Die Versuche, solche zu erhalten, führten zu einer Nickelverbindung von der Zusammensetzung $As_2 S_4 Ni (NH_3)_6 + 1 H_2O$, während ein analoges Salz der Sulfantimonigen-Säure nicht erhalten werden konnte.

Im Anschluss hieran soll noch das Luteokobaltarseniat $Co\ Am_6\ As\ O_4 + 4 H_2O$ beschrieben werden, das ich bei den zahlreichen Versuchen, zu einer dem Nickelsalz entsprechenden Kobaltverbindung zu gelangen, isolieren konnte.

Anhang.

Versuche zur Darstellung von Metallammoniakverbindungen der sulfarsenigen Säure.

$As_2 S_4 Ni Am_6 + 1 H_2O$.

Bei den Versuchen, Metallammoniakverbindungen mit Arsentrisulfid zu erhalten, wurde anfangs geschlämmtes Arsentrisulfid mit dem entsprechenden Metallsalz und einem Ueberschuss von konzentriertem Ammoniakwasser gemengt, und dieses Gemenge bei Luftabschluss in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Tagen konnte bei dem mit Nickelsalz angestellten Versuche eine krystallinische Ausscheidung in geringer Menge beobachtet werden, die sich jedoch von dem beigemengten Schwefelmetall nicht trennen liess. Bei Silber-, Kupfer- und Kobaltsalz konnte eine Krystallbildung nicht wahrgenommen werden.

Um die Nickelverbindung rein zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen: Arsentrioxyd wird in gelbem Schwefelammon gelöst, wobei ersteres im Ueberschuss zu halten ist, und konzentriertes Ammoniakwasser in reichlicher Menge hinzugefügt. Nach dem Filtrieren setzt man zu der klaren gelblichen Lösung vorsichtig von einer ammoniakalischen Nickelsulfatlösung hinzu und zwar unter beständigem Schütteln, um die Bildung eines Niederschlags zu vermeiden. Die Lösung muss vollkommen klar bleiben. Man fährt so lange mit dem Zusatz der Nickellösung fort, bis die Flüssigkeit bei reflektiertem Licht einen Stich ins rötliche zeigt. Nach mehr-

tägigem Verweilen an einem kühlen Orte bei Luftabschluss scheiden sich schön ausgebildete, oft ein bis zwei Centimeter lange Krystalle einer Nickelverbindung neben gelblich weissen Krystallen — wahrscheinlich Ammonsulfarsenit — aus. Die Abscheidung der gelblich weissen Krystalle neben der violetten Nickelverbindung vermeidet man dadurch, dass man die ammoniakalische Arsenlösung ein bis zwei Wochen für sich stehen lässt, die eventuell inzwischen entstandenen Krystalle entfernt und dann erst von der ammoniakalischen Nickellösung zusetzt.

Auf diese Weise erhält man die violetten, rhombischen Krystalle, deren Farbe an Eisenammoniakalaun erinnert, ganz rein; sie sind doppelbrechend mit gerader Auslöschung in der Richtung der parallelen prismatischen Seiten.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt: Nach wiederholtem Abrauchen der Substanz mit rauchender Salpetersäure (bis mit Salzsäure eine klare Lösung entstand) wurde das Arsen als $As_2 S_5$ gefällt und im Filtrat das Nickel bestimmt. Die Schwefelbestimmung geschah nach der Oxydation bei 180° mit rauchender Salpetersäure. Das Ammoniak wurde mit Natronlauge abdestilliert, über $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und die freie Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge titriert.

0.4486 gr Sbst.: 0.3055 gr $As_2 S_5$ — 0.2486 gr Sbst.: 0.1672 gr $As_2 S_5$ und 0.0420 gr Ni O. — 0.4156 gr Sbst.: 0.0672 gr Ni O. — 0.1938 gr Sbst.: 0.4038 gr $Ba SO_4$. — 0.2506 gr Sbst.: 0.0551 gr NH_3 — 0.1868 gr Sbst.: 0.0413 gr NH_3.

$As_2 S_4 Ni (NH_3)_6 + 1 H_2O$ Ber. As 32.79 Ni 12.83
Mol. Gew. 457.38 Gef. „ 32.81; 32.50 „ 13.27; 12.70
Ber. S 28.04 NH_3 22.39
Gef. „ 28.58 „ 21.98; 22.09.

An der Luft gibt die Substanz Ammoniak ab und verliert allmählich die violette Farbe, indem sie braun und schliesslich tief schwarz wird. In konzentriertem Ammoniakwasser und in einer Ammoniakathmosphäre ist sie beständig.

Im Vakuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Wasser. Nach drei Tagen war der Stickstoffgehalt 17.32 % — 0.3778 gr. Sbst.: 59.6 ccm N (13° und 708 mm) —; berechnet wurden 16.58 % N bei Annahme des Austritts von 1 Mol. H_2O + 1 Mol. NH_3. Nach 48stündigem Digerieren mit einer in der Kälte gesättigten wässerigen Lösung von Kohlensäure konnten nur noch 6.02 % N — 0.2876 gr Sbst.: 15.5 ccm N (13°; 720 mm) — nachgewiesen werden (berechnet 7.19 % N nach Verlust von 4 NH_3). Die Substanz hat also $^2/_3$ ihres Stickstoffgehalts verloren. Demnach sind zwei Moleküle Ammoniak fester gebunden als die übrigen vier.

In Wasser sind die Krystalle nicht löslich, verlieren jedoch Ammoniak und werden sofort schwarz. Salzsäure, sowohl verdünnte wie konzentrierte, ruft bis auf das Schwarzwerden keine Veränderung hervor; erst beim Erwärmen tritt langsam Zersetzung ein, die Flüssigkeit trübt sich und färbt sich durch gelöstes Nickel grünlich. Konzentrierte Schwefelsäure ruft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor, beim Erwärmen tritt eine milchige Trübung auf. Starke Salpetersäure bewirkt sofortige Zersetzung unter Abscheidung zusammengeballten Schwefels. Alkalien zersetzen sofort; die Flüssigkeit färbt sich braunschwarz unter Freiwerden von Ammoniak. Quecksilberchlorid wird schon in der Kälte weisslich getrübt; beim Erwärmen entsteht ein dicker, weisser Niederschlag. Ammoncarbonat und Essigsäure lösen nicht. Nitroprussidnatrium wird prachtvoll rot gefärbt, bei Gegenwart von Ammoniak intensiv violett. Permagnat wird erst beim Erwärmen reduziert.

Trotz vielfacher Versuche konnten entsprechende Verbindungen mit anderen Metallen nicht erhalten werden. Kobaltsalz lieferte stets einen Niederschlag von Schwefelkobalt. Mit Kupfer- und Silbersalz entstanden häufig gelbe bis orangefarbene, zähe Niederschläge, die sich schlecht filtrieren liessen und an der Luft rasch zersetzten.

Hingegen führte folgender Versuch zu dem obenerwähnten Luteokobaltarseniat:

$$As\,O_4\,Co\,Am_6 + 4\,H_2O.$$

Eine Lösung von arseniger Säure in konzentriertem Ammoniakwasser wurde mit einer ammoniakalischen Kobaltsulfatlösung versetzt und mehrere Monate bei Luftzutritt stehen gelassen. Allmählich schieden sich aus der Lösung rötlich gelbe Platten von einer Auslöschungsschiefe von 44° ab.

Die krystallographische Untersuchung ergab, dass sie dem rhombischen System angehören:

$$a : b : c = 1.0538 : 1 : 1.271.$$

Die im Habitus durchwegs übereinstimmenden Krystalle bestehen aus etwa 0.3—0.5 mm dicken, bis 1.5 cm langen und bis 0.5 cm breiten Blättchen von lebhaftem Perlmutterglanz.

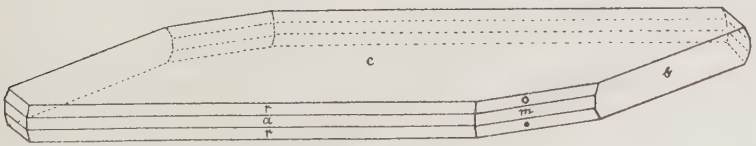
Beobachtete Flächen:

c = [001], a = [100], b = [010], m = [110], r = [201], o = [111].

Dem dünntafeligen Habitus entsprechend waren nur die Flächen von [001] gross und gaben gute Reflexe. Die Pyramide konnte nur einmal beobachtet werden.

		Beobachtet.	Berechnet.
Winkeltabelle:	c : r = (001) : (201) =	67°29′	
	m : a = (110) : (100) =	46°30′	
	m : r = (110) : (201) =	50°10′	51°35′
	c : o = (001) : (11) =	61°25′	60°17′

Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen nach (001), vollkommen nach (010) und (100). Ebene der optischen Axen ist (100). Senkrecht zu c sieht man im Konoskop eine Mittellinie austreten.



Für die Analyse wurde das Arsen aus der salzsauren Lösung[1]) aus der Wärme als As_2S_5 gefällt, im Filtrat das Kobalt bestimmt und der Stickstoff nach Dumas ermittelt oder als Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration der vorgelegten Schwefelsäure.

0.3830 gr Sbst.: 0.1564 As_2S_5; 0.0852 Co_3O_4 — 0.1508 gr Sbst.: 0.0419 gr NH_3 — 0.1280 gr Sbst.; 25·9 ccm N (20° und 725 mm) — 0.2264 gr Sbst.: 0.0944 gr As_2S_5 und 0.0488 gr Co_3O_4.

$CoAm_6AsO_4 + 4H_2O$ Ber. NH_3 27.49 N 22.61 As 20.13
Mol. Gew. 372.49 Gef. „ 27.78 „ 22.05 „ 19.73; 20.14
Co 15.83
„ 16.31; 15.81.

Im Vakuum über Schwefelsäure entweichen 4 Moleküle Wasser; nach dreitägigem Verweilen im Vakuum war der Arsengehalt der Substanz 24.30% (berechnet 24.96% As).

In Wasser, selbst beim Kochen, ist die Verbindung so gut wie unlöslich; Essigsäure hingegen und Ammoncarbonat lösen ausserordentlich leicht mit gelber Farbe. Auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure fällt aus der essigsauren Lösung bei genügender Konzentration die Substanz unverändert wieder aus; die Lösung in Ammoncarbonat aber wird auch durch überschüssige Salzsäure nicht gefällt, was für die Darstellung der salzsauren Lösung bei der Arsenbestimmung von Belang ist, da Salzsäure allein auch bei längerem Kochen nur äusserst schwierig und unvollkommen löst. Konzentrierte Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt vollkommene Lösung mit gelbroter Farbe ein. Die auf oben angegebene Weise vermittelst Ammoncarbonat

[1]) Vergl. unten.

erhaltene salzsaure Lösung gibt mit einer salzsauren Lösung von Ammonmolybdat beim Erwärmen den für Arsensäure charakteristischen gelben Niederschlag.

Daraus geht hervor, dass die Verbindung $Co\,Am_6\,AsO_4 + 4\,H_2O$ das Arseniat des Luteokobaltkomplexes also Hexamminkobaltiarseniat ist.